



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06209600 A**(43) Date of publication of application: **26.07.94**

(51) Int. Cl.

**H02P 9/04**  
**// C10G 45/00**  
**C10G 45/28**

(21) Application number: **04287503**(22) Date of filing: **26.10.92**(71) Applicant: **MITSUBISHI HEAVY IND LTD**

(72) Inventor: **MIZOGUCHI AKIYOSHI**  
**KARASAKI MUTSUNORI**  
**IJIMA MASAKI**

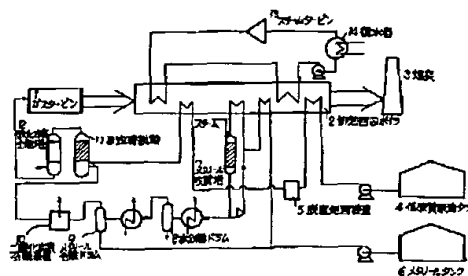
**(54) COMBINED CYCLE POWER GENERATING METHOD**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To provide a power generating method having a high thermal efficiency by using crude oil refined at a high temperature as a gas turbine fuel for combined cycle power generation after removing sulfur and heavy metal contents from low sulfur crude oil.

**CONSTITUTION:** According to this power generating method, methanol is heated by a gas turbine 1 of combined cycle power generation and a waste heat recovery boiler 2 of a steam turbine 13, hydrogen is produced by the reaction under the presence of a methanol reforming medium, hydrogen is reacted on low sulfur crude oil under the presence of a desulfurized catalyst thereby reducing the contents of sulfur and heavy metals in low sulfur crude oil and producing refined crude oil, and the crude oil refined at a high temperature is used as a fuel for the gas turbine 1 of the combined cycle power generation in this method.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&amp;Japio



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-209600

(43)公開日 平成6年(1994)7月26日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 2 P 9/04  
// C 1 0 G 45/00  
45/28

識別記号

F 2116-5H  
2115-4H  
2115-4H

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-287503

(22)出願日 平成4年(1992)10月26日

(71)出願人 000006208

三菱重工業株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72)発明者 溝口 明義

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三  
菱重工業株式会社内

(72)発明者 唐崎 睦範

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三  
菱重工業株式会社内

(72)発明者 飯島 正樹

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三  
菱重工業株式会社内

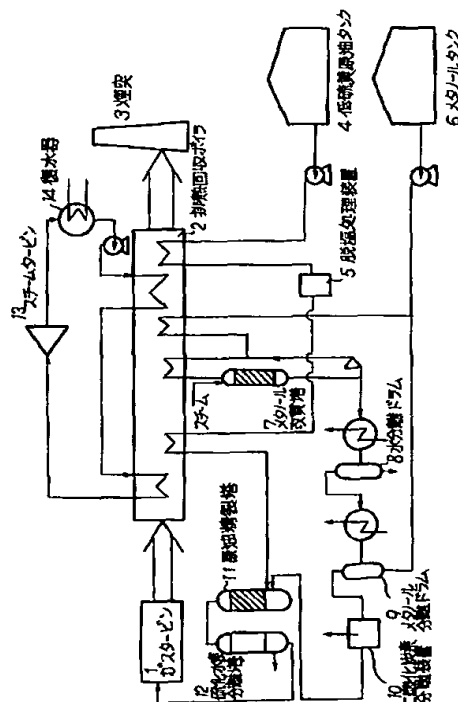
(74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 コンバインド・サイクル発電方法

(57)【要約】

【目的】 低硫黄原油から硫黄及び重金属分を除去した高温の精製原油をコンバインド・サイクル発電のガスタービン燃料として用いる熱効率のよい発電方法を提供しようとするものである。

【構成】 コンバインド・サイクル発電のガスタービン及びスチームタービンの排熱回収ボイラでメタノールを加熱した後、メタノール改質触媒の存在下で反応させて水素を製造し、脱硫触媒の存在下で低硫黄原油に前記水素を作用させ、低硫黄原油中の硫黄及び重金属含有量を低減させて精製原油とし、得られた高温の精製原油を前記コンバインド・サイクル発電のガスタービンの燃料に用いることを特徴とする発電方法である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 コンバインド・サイクル発電の排熱回収ボイラでメタノールを加熱し、メタノール改質触媒の存在下で該メタノールをスチームと反応させて水素を製造し、脱硫触媒の存在下で低硫黄原油に該水素を作用させることにより、低硫黄原油中の硫黄及び重金属の含有量を低減させて精製原油を回収し、その精製原油を高温のまま上記のコンバインド・サイクル発電のガスタービンの燃料として用いることを特徴とする発電方法。

【請求項2】 請求項1記載の発電方法において、コンバインド・サイクル発電の排熱回収ボイラで低硫黄原油を加熱し、静電式脱塩処理により塩分含有量を低減させた後、上記の脱硫触媒で処理することを特徴とする発電方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、コンバインド・サイクル発電方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】現在、日本の火力発電は、ボイラで生じた高温高压のスチームでタービンを回転する発電方法が主なものである。そのボイラ用油燃料としては、主に重油や原油が使用されている。それらの中で、原油焚きの場合はワックス分が多く、かつ、 $SO_x$ の発生量の少ない低硫黄原油、例えばミナス産原油や大慶産原油が公害防止の観点から好んで使用されている。また、最近では良質燃料であるLNGを用いたコンバインド・サイクル発電が採用されている。

【0003】上記の原油や重油をボイラで焚いてスチームタービンにより発電する方法は、熱効率が約40%/HHV基準(HHV:高位発熱量)と比較的低い。これに対し、LNG焚きで採用されているコンバインド・サイクル発電は、圧縮機で圧縮した空気燃料を燃焼するか、あるいは、圧縮空気を燃焼熱で加熱して高温高压ガスを発生し、タービンを回転して発電すると共に、その排ガスの熱エネルギーをボイラで回収してスチームタービンを回転し、再度発電する方法であり、熱効率は約48%/HHV基準と高いことが特徴である。

【0004】ところで、石油の埋蔵量には限界があり、石油の消費量増大を抑制する見地から、発電に使用される石油類の使用を国際的に制限する方向にある。そこでは、発電に使用される石油消費量を現状で凍結することが要請されている。したがって、今後の発電の需要増に対処するためには、熱効率の高い発電方法への転換が迫られている。しかし、LNGによるコンバインド・サイクル発電は、既に高熱効率で発電が行われているが、LNGの貯蔵にコストがかかるため、原油に比べて安定供給に不安を残している。

【0005】欧米では、既に原油や残渣油をガスタービンの燃料に使用する試みがなされているが、それらに含

まれる不純物のため、トラブルが多く発生し、軽油やLNGを使用する場合に比べて保守費用が高むという問題が指摘されている。そして、ガスタービンに使用する油燃料の不純物含有量として、塩分を0.5ppm以下、硫黄分を0.05重量%以下、バナジウムを0.5ppm以下に制限することが望ましいとされている。特に、塩分とバナジウムは相互に影響してガスタービンのブレード金属の溶融点を低下させたり、灰分のブレードへの粘着の原因となる。また、硫黄分の上記基準も同様にブレードの保護の観点から設定されたものである。しかし、ボイラ焚き燃料として使用される前記のミナス産原油や大慶産原油のような低硫黄原油でも、これらの基準を満足できず、熱効率のよいコンバインド・サイクル発電のガスタービン燃料としてそのまま使用することができないという問題があった。

【0006】一方、原油や各石油留分の脱硫技術として、以前から水素化脱硫法が用いられている。水素化脱硫には、大量の水素が消費される。この水素は、現在では石油系炭化水素の分解ガス化法で製造されている。これには、天然ガスや石油留分を原料とした部分酸化法やスチームリフォーミング法などが知られている。これらの方法は大量の水素を製造するのに最適な方法であるが、製造工程が複雑であり、温度条件も850~1000℃以上と厳しく、製造設備に多大のコストがかかる。上記の低硫黄原油は硫黄含有量が低いため、水素の使用量は比較的少なくすむが、脱硫設備が大規模なため、上記の方法はふさわしくない。また、水素の沸点が極低温であり、漏洩による着火・爆発などの危険性が高いことから、低硫黄原油の精製装置は、水素大型製造設備から離れた場所に設置される。その結果、該設備から水素を輸送したり、一時的に貯蔵することになるが、保安上の観点から好ましくない。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点を解消し、低硫黄原油を用い、ガスタービンに適した燃料により高い熱効率で発電できるコンバインド・サイクル発電方法を提供しようとするもので、この方法は、省エネルギー、地球温暖化防止、有害物質の発生抑制の観点からも有利な発電方法である。

## 【0008】

【問題点を解決するための手段】本発明は、コンバインド・サイクル発電の排熱回収ボイラでメタノールを加熱し、メタノール改質触媒の存在下で該メタノールをスチームと反応させて水素を製造し、脱硫触媒の存在下で低硫黄原油に該水素を作用させることにより、低硫黄原油中の硫黄及び重金属の含有量を低減させて精製原油を回収し、その精製原油を高温のまま上記のコンバインド・サイクル発電のガスタービンの燃料として用いることを特徴とする発電方法、及び、上記の発電方法において、コンバインド・サイクル発電の排熱回収ボイラで低硫黄

10

20

30

40

50

原油を加熱し、静電式脱塩処理により塩分含有量を低減させた後、上記の脱硫触媒で処理することを特徴とする発電方法である。

#### 【0009】

【作用】本発明者等は、低硫黄原油をガスタービンに適した燃料に転換し、高い熱効率で発電することのできるコンバインド・サイクル発電について鋭意検討した。その結果、本発明は、コンバインド・サイクル発電の排熱回収ボイラで回収した熱エネルギーを用いてメタノールを加熱し、スチームを添加して改質することにより低コストで水素を製造し、脱硫触媒の存在下で該水素を低硫黄原油に作用させて硫黄及び重金属の含有量を低減し、精製された高温の精製原油を上記のコンバインド・サイクル発電のガスタービンの燃料としてそのまま用いる高熱効率のコンバインド・サイクル発電方法、さらに、上記の低硫黄原油の精製に先立ち、上記の排熱回収ボイラで回収した低位の熱エネルギーを利用して、低硫黄原油を加熱して脱塩処理を行い、その高温の低硫黄原油を、必要に応じて上記の排熱回収ボイラでさらに加熱してから上記の水添処理を行うことにより、熱効率を一層向上させたコンバインド・サイクル発電方法を提供することにある。そして、上記の精製原油を用いることにより、ガスタービンの保守・点検、ブレードの交換などの費用を低減することができ、また、上記の脱塩処理により、燃焼時の塩分とバナジウムの相互作用によるブレード金属の溶融点の低下や灰分のブレードへの粘着などの不都合を解消することができる。

#### 【0010】

【実施例】図1は、本発明の1実施例であるコンバインド・サイクル発電プロセスの説明図である。図1は主要設備のみ示し、付属設備は省略してある。この設備は、主に発電用のガスタービン1、排熱回収ボイラ2で稼働するスチームタービン13、メタノール改質塔7、原油精製塔11及び脱塩処理装置5からなる。まず、メタノール改質系について説明すると、メタノールはメタノールタンク6から排熱回収ボイラ2に送られ、加熱して昇圧してからスチームと共にメタノール改質塔7に送られ、メタノールを改質して水素と二酸化炭素からなる改質ガスを得る。なお、図示しないが、メタノールの加熱は通常メタノール蒸発器の後、予備加熱器など、必要に応じて数段階で行う。メタノール改質塔7に供給されるスチームは、下記のスチームタービン13から抽気したものを、必要に応じて排熱回収ボイラ2で加熱して用いてもよい。メタノール改質塔7では、銅系触媒により、メタノールとスチームから水素と二酸化炭素を生成し、改質ガスの一部を上記のメタノールに加えてメタノール改質塔7に還流する。改質ガスの残部は熱交換器で冷却して水分離ドラム8に送られ、凝縮水分の一部を除去し、さらに、熱交換器で冷却してメタノール分離ドラム9に送り、メタノールを分離し、二酸化炭素分離装置1

0で二酸化炭素を除去し、必要に応じて昇圧してから原油精製塔11に供給される。なお、二酸化炭素の分離にはアミン水溶液等の吸収剤を用いる方法を採用することもできる。

【0011】一方、低硫黄原油は低硫黄原油タンク4から排熱回収ボイラ2に送られ、加熱してから静電式脱塩処理装置（電気脱塩装置）5に送って塩分を除去し、次いで上記の排熱回収ボイラ2で水素精製に適する300～400℃の温度まで加熱する。この高温脱塩処理原油は、上記水素と共に原油精製塔11に導入され、低硫黄原油中の硫黄を硫化水素に転換し、バナジウムなどの重金属分は精製塔の触媒表面に吸着されて除かれる。原油精製塔11の触媒としては、アルミナ又はシリカ・アルミナの担体にMo、Co、Ni、Wなどの複合酸化物を担持させたものが使用される。精製反応は温度300～450℃、圧力10～200Kg/cm<sup>2</sup>で行われる。反応は発熱反応であり、精製後の原油は硫化水素分離塔12で硫化水素濃度の高い副生ガスを分離する。硫化水素分離塔12は通常アミンによる洗浄方法が採用され、硫化水素を吸収した吸収液は硫黄回収装置に送られる。

【0012】硫黄及び重金属含有量の低減された精製原油は、積極的に冷却することなく、高温のままコンバインド・サイクル発電のガスタービン1に送られ、燃焼してガスタービンを駆動し、発電を行うと共に、排ガスを上記の排熱回収ボイラ2に送られ、熱を回収してから煙突3を経て大気に放出される。そして、排熱回収ボイラ2ではスチームを発生し、スチームタービン13を駆動して発電を行う。スチームタービン13から排出されるスチームは復水器14で凝縮してから排熱回収ボイラ2に戻される。

【0013】上記の精製原油は、別の工程で得られる常温の精製原油を燃料として用いる場合と比べると、常温の燃料を上記の温度まで加熱するのに必要な熱量だけガスタービンの発電効率（熱効率）を向上させたことになる。しかも、本発明によれば、低硫黄原油を脱塩処理や精製処理に必要な温度まで加熱するのに必要な熱エネルギーは、もともと同じガスタービンの排熱回収ボイラより得られるものであり、通常では発電にほとんど寄与しない比較的低位（低温）の熱エネルギーを活用できるので、省エネルギーの観点からも大きな利点である。別工程で精製される燃料を用いる場合は、精製された燃料は一旦冷却してタンクに貯蔵され、あるいは、貯蔵中に冷却され、その後、発電設備に運ばれるので、精製時に保有する熱エネルギーをガスタービンで生かすことができなかった。

【0014】本発明は、上記の脱塩処理工程を必ずしも必要としないが、この工程を採用するときには、脱塩処理に必要な熱エネルギーを排熱回収ボイラから得ることができるので、本発明の発電方法から独立して脱塩処理を行う場合に比べ、各々の工程に必要な熱エネルギーを

無駄なく次の工程で利用でき、全体的には一定燃料当たりの発電量を大きく向上させることができるので、省エネルギーの観点からも好ましい。

【0015】図2は静電式脱塩処理装置5の詳細を示した説明図である。低硫黄原油は、低硫黄原油タンク4から脱塩処理設備5に送る前に排熱回収ボイラ2で加熱される。加熱温度は、後段の静電式脱塩に適した温度、例えば80～150℃の範囲、さらには原油の粘度と比重に応じて適宜選択される。加熱された低硫黄原油は脱塩処理設備5の3段のディソルタ51で淡水を用いて脱塩処理される。ディソルタの段数は3段に限定されないが、普通2～3段で行う。排熱回収ボイラ2で加熱された低硫黄原油は1段目のディソルタに供給され、2段目のディソルタで分離された淡水と混合され、例えば2万ボルト程度の静電圧を印加して水滴を凝集させ、沈降分離する。分離された原油は2段目のディソルタに供給され、3段目のディソルタで分離された淡水と混合され、1段目と同様に静電圧を印加して原油と水に分離され、分離された原油は3段目のディソルタに供給され、1段目のディソルタから排出される排水と熱交換して加熱され、新たな淡水と混合して1段目と同様に静電圧を印加し、最終的に脱塩される。脱塩処理原油は、再び排熱回収ボイラ2で加熱した後、原油精製塔11に送られる。脱塩処理原油は、ガスタービンのブレードの溶融点を低下させないように、塩分含有量をできるだけ低くすることが好ましいが、通常0.5ppm以下に調整する。塩分を含んだ排水は排水処理設備で処理される。

【0016】本発明で用いる低硫黄原油は、水素による脱硫工程の負荷を小さくし、燃焼排ガスの脱硫工程を簡略化するために、できるだけ硫黄含有量の少ないものが好ましい。通常硫黄含有量が1重量%以下、さらに好ましくは0.9%以下の原油が用いられる。このような原油としては前記のワックス分の多いミナス産原油や大慶産原油等を挙げることができる。これらの原油に含まれ \*

\*るバナジウム量は通常0.4～0.5ppmである。これらの中で、ミナス産原油は硫黄含有量が約0.1重量%以下と少なく、特に好ましい。本発明による発電熱効率率は、コンバインド・サイクル発電のガスタービンの排熱の一部をメタノールの改質等に使用するので、低硫黄原油をそのままコンバインド・サイクル発電に用いる場合の熱効率約48%HHV基準よりも若干低くなるが、ガスタービンの燃料として好ましい品質を有する精製原油を用いることができるので、ガスタービンの保守・点検、ブレードの交換などの費用を大幅に減らすことができるので極めて有利となる。

#### 【0017】

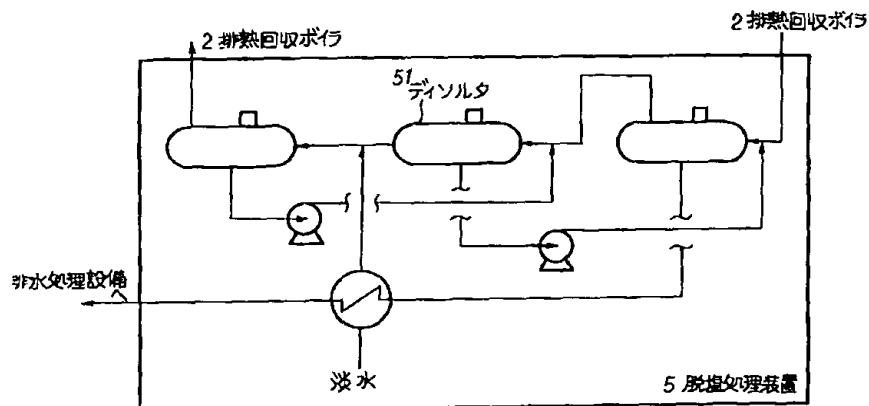
【発明の効果】本発明は、上記の構成を採用し、低硫黄原油を排熱回収ボイラの低位の熱エネルギーでメタノールを改質し、得られた低コストの水素を低硫黄原油に作用させて硫黄や重金属分を低減させた高温の精製原油を、コンバインド・サイクル発電のガスタービンにそのまま供給できるので、低コストで安全な水素を用いて低硫黄原油を精製することができ、該精製原油を用いることによりガスタービンの保守・点検、ブレードの交換などを容易にし、発電における熱効率を極めて向上させることができる。これは省エネルギーのみならず、発電に伴って発生する二酸化炭素による地球温暖化防止やSO<sub>x</sub>などの有害物質の発生抑制の観点からも極めて有利である。本発明において脱塩処理工程、さらには水素で精製する前の脱塩処理原油の加熱を上記の排熱回収ボイラの低位の熱エネルギーで行う工程を結合させることにより上記の効果をさらに向上させることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の1実施例であるコンバインド・サイクル発電プロセスの説明図である。

【図2】図1で用いる静電式脱塩処理装置の説明図である。

【図2】



【図1】

